

PRODUCTION OF POLYMER

Patent number: JP10053650
Publication date: 1998-02-24
Inventor: HIDA MASAYUKI
Applicant: POLYMERTECH KK
Classification:
- international: C08G73/06
- european:
Application number: JP19960224587 19960808
Priority number(s):

Abstract of JP10053650

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polymer useful as an electroconductive polymer such as conductor without requiring any troublesome operation, process or apparatus by arranging a specific polymer solid in the neighborhood of a substrate containing a polymerization catalyst and carrying out vapor phase polymerization.

SOLUTION: (B) A monomer is impregnated into (A) a polymer solid (e.g. chloroprene rubber sheet) and the impregnated component A is arranged in the neighborhood of a substrate (e.g. glass substrate) containing (C) a polymerization catalyst (e.g. ferric chloride) and the component B impregnated in the component A is subjected to vapor phase polymerization. Furthermore, the component B is preferably impregnated into the component A in vapor phase state and a polymer prepared from a compound selected from among pyrrole, a pyrrole substituent, aniline and an aniline substituent is preferably used as the component B.

.....
Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-53650

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月24日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 8 G 73/06

識別記号

NTM

庁内整理番号

F I

C 0 8 G 73/06

技術表示箇所

NTM

審査請求 未請求 請求項の数4 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号

特願平8-224587

(22) 出願日

平成8年(1996) 8月8日

(71) 出願人 000237020

ポリマテック株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目8番16号

(72) 発明者 飛 田 雅 之

東京都北区田端5-10-10 富士ポリマテック 株式会社R&Dセンター内

(74) 代理人 弁理士 松田 省躬

(54) 【発明の名称】 高分子の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 重合反応時に液状のモノマーを直接取り扱うことがなく、容器や配管を他の溶剤や純水などで洗浄したり乾燥する複雑な操作や工程、装置を不要とする高分子の製造方法。

【解決手段】 高分子固体にモノマーを含浸させ、この含浸させた高分子固体を重合触媒を含む基材付近に配置し、該高分子固体に含浸させたモノマーを気相重合させることを特徴とする高分子の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 高分子固体にモノマーを含浸させ、この含浸させた高分子固体を重合触媒を含む基材付近に配置し、該高分子固体に含浸させたモノマーを気相重合させることを特徴とする高分子の製造方法。

【請求項2】 高分子が導電性高分子である請求項1記載の高分子の製造方法。

【請求項3】 高分子固体にモノマーを気相状態で含浸させることを特徴とする請求項1記載の高分子の製造方法。

【請求項4】 モノマーが、ピロール、ピロール置換体、アニリンおよびアニリン置換体から選択される高分子である請求項1記載の高分子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に導体や接点、各種電池材料、トランジスタ、ダイオード、エレクトロクロミズム等の表示素子、記録素子、電磁波シールド、各種センサー、帯電防止材等の導電性高分子の気相重合による製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、電子伝導型の導電性高分子は、その構造と組成によって金属レベルの導電性から半導体的性質、絶縁体的性質を発現し、かつ様々な興味深い特性を有しているので、様々な用途に活発に研究され、一部で実用化されている。これらの導電性高分子の製造方法には、触媒を使用する化学重合による方法、電解重合による方法、前駆体を用いて後処理で製造する方法等がある。また、触媒を使用する方法の一つの手法として、気相重合によって簡便に導電性高分子を作製する方法が、特公平2-24299号公報、特公平3-63971号公報、特公平6-47631号公報などによって開示されている。これらの気相重合法は、モノマーを気相で供給し、重合触媒を含む基材の表面や内部に導電性高分子を重合させる方法である。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の電解重合による方法は、電極上に製膜するためには必要に応じた面積の電極が必要となるうえ、電解質が必要である。前駆体を用いて後処理で製造する方法は、前駆体の製造工程と後処理のための製造工程との2工程を必要とする欠点を有している。触媒を利用する化学重合法のうち気相重合による方法は、大面積の高分子膜を得るのに非常に簡便な製造方法として注目されているが、導電性高分子の気相重合方法は、常温で通常は液状の原料モノマーをビーカーやタンク等の容器に保管しておき、その容器内で、または、容器から重合反応させる場に配管によってガス状態でモノマーを供給している。そのため、専用の容器や配管などの設備が必要になり、また、液状の原料モノマーを取り扱う上では、原料モノマーの

交換や回収、容器や配管の洗浄などの工程が煩雑になる。なお、気相重合によらない化学重合による方法は、膜を得るには余りにも適さない方法である。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、高分子固体にモノマーを含浸させ、この含浸させた高分子固体を重合触媒を含む基材付近に配置し、該高分子固体に含浸させたモノマーを気相重合させることを特徴とする高分子の製造方法である。

10 【0005】以下、本発明をさらに詳細に説明する。

【0006】本発明の高分子の製造方法に用いるモノマーとしては、気相重合が可能で高分子を得る公知のモノマーが挙げられる。具体的なモノマーとしては、特に限定するものではないが、ピロールおよびピロール置換体、アニリンおよびアニリン置換体、チオフェンおよびチオフェン置換体、フェニレンジアミンおよびフェニレンジアミン置換体、フランおよびフラン置換体、インドールおよびインドール置換体、セレンフェンおよびセレンフェン置換体、フルオレンおよびフルオレン置換体、アセチレンおよびアセチレン置換体等がある。

20 【0007】本発明のこれらのモノマーを重合して得られる高分子は、導電性高分子であることが好ましい。導電性高分子は、ドーパントの存在によって導電性が幅広く変化したり、あるいは、さほど変化しなかったり、種々の導電性高分子が知られている。本発明では、特にこの導電性の程度を限定するものではない。

30 【0008】本発明の製造方法は、予め他の高分子固体にこれらのモノマーを含浸させることを特徴とする。モノマーの種類としては、後述する含浸および気相重合の容易さの観点からは蒸気圧が比較的に高いピロールやピロール置換体、アニリンおよびアニリン置換体から選択されるモノマーを使用することが好ましい。

40 【0009】具体的なピロール置換体としては、N-メチルピロール、N-エチルピロール等のN-アルキルピロール類、N-フェニルピロール等のN-アリールピロール類、2-ニトロフェニルピロール、3-メチルピロール、3-エチルピロール、3-クロルピロール、3,4-ジメチルピロール、3,4-ジクロルピロールなど、アニリン置換体としては、N-メチルアニリン、N-エチルアニリン、N-ジメチルアニリン、N-ジェチルアニリン、クロルアニリン、ジクロルアニリン、クロル-N-メチルアニリン、クロル-N-ジメチルアニリン、ジクロル-N-アセチルアニリンなどが使用できる。なお、これらから選択されるモノマーは1種類に限定せず、複数のモノマーを同時に使用して共重合体を製造することも可能である。

50 【0010】本発明の上記のモノマーを高分子固体に含浸させる方法については、特に限定するものではないが、モノマーを気相状態で他の高分子固体に含浸させる方法、モノマー中に高分子固体を浸漬させて含浸させる

方法、高分子固体とモノマーを加熱溶解して混合する方法などが挙げられる。使用するモノマーの温度蒸気圧特性に依存するけれども、モノマーを常温または加熱して気相状態で高分子固体に含浸させる方法が特に簡便な方法であり好適である。

【0011】なお、ここで、モノマーの高分子固体への含浸とは、高分子固体の表面や内部に、吸着あるいは吸収、収着、膨潤、溶解する現象を意味する。また、これらの含浸させる方法として、モノマー中に後の気相重合反応に関わらない他の溶剤や溶液を混在させても差し支えない。

【0012】本発明のモノマーを含浸させる高分子固体は、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、熱可塑性エラストマー、加硫ゴム等の高分子の固体状のものであり、特に組成や構造、形状等を限定するものではない。具体的には、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレン等のフッ素系重合体、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテルおよび変性PPE樹脂、脂肪族および芳香族ポリアミド類、ポリイミド、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸およびそのメチルエステルなどのポリメタクリル酸エステル類、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルケトン、ポリケトン、液晶ポリマー、シリコン樹脂、アイオノマー等の熱可塑性樹脂およびその架橋体、スチレン-ブタジエンまたはスチレン-イソプレンブロック共重合体とその水添ポリマーおよびスチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマー等の熱可塑性エラストマーおよびその架橋体、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレンゴム、スチレンブタジエン共重合ゴム、ニトリルゴム、クロロプレンゴム、エチレンプロピレンゴム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、ブチルゴムおよびハロゲン化ブチルゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴム等の加硫ゴム、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、レーヨン、セルロース、カゼイン、でんぷん等が挙げられる。また、これらの高分子から選択される複数の高分子からなるポリマーアロイなどを使用しても差し支えない。

【0013】上記の高分子固体の形状については、粉末やペレット形状、フィルム状、板状、繊維状、織布状、

(3)

不織布状など特に限定されるものではないけれども、板状の発泡体やその発泡体を細かく裁断した形状、ペレット形状を含む粉粒体形状、繊維および繊維からなる布状のものが好適である。なかでも、モノマーを著しく含浸しやすい観点から、表面積が大きい発泡体形状の高分子固体、具体的には発泡ポリエチレンや発泡ポリスチレン、発泡ポリウレタンなどの発泡プラスチックおよび発泡ゴムが好ましい。その際の発泡倍率や発泡処方については何ら限定されるものではなく、さらに複数の高分子固体を選択してもかまわない。

【0014】本発明で使用する気相重合触媒も特定されるものではない。通常の公知の塩化第二鉄、臭化第二鉄、過塩素酸第二鉄、塩化第二銅、塩化モリブデン、塩化ルテニウムなどの金属塩、二酸化鉛などの金属酸化物、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウムなどのペルオキシ塩、ベンゾキノンなどのキノン類、塩化ベンゼンジアゾニウムなどのジアゾニウム塩、フェリシアンカリウム、ヘキサクロロ白金酸などが挙げられ、反応後にはこれらの触媒自体がドーパントとしても機能する。

【0015】本発明で用いる重合触媒は、目的とするガラスや樹脂製の基材上に直接または溶液や分散液として通常の方法で塗布することができる。上述の高分子固体で例示したような高分子材料とを加熱溶解状態、または、水やアセトン、アルコール類、トルエンなどの適当な溶剤を用いて溶液状態で混合させ、基材上に塗布することで基材との密着性が向上することが知られており、本発明でも応用できる。なかでも、他の高分子材料と混合した溶液を塗布する方法が簡便で効果的である。また、基材がポリエチレンテレフタレートフィルム（PETフィルム）などの樹脂製基材の場合は、予め基材の表面を紫外線照射やプラズマ、コロナ、火炎処理などで改質することによって樹脂表面に極性を付与させて密着性を向上させることが公知であり、本発明でも必要に応じて利用できる。かかる基材に、重合触媒と高分子の溶液を、基材の片面または両面に、刷毛塗りや浸漬法、スプレー噴霧、ロールコート、グラビア印刷、スクリーン印刷などの公知の方法で塗布し乾燥することによって所望の重合触媒を含む基材を製造することができる。なお、基材の材質や形状については、特定するものではなく、金属、ガラス、セラミックス、樹脂、ゴム、繊維や布、フィルム、シート、紙あるいは発泡体などが用いられる。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の導電性高分子の製造方法は、上述の重合触媒を含む基材付近に、予めモノマーを含浸した高分子固体を配置して、モノマーを気相重合させることを特徴とする。重合触媒を含む基材付近に、該高分子固体を配置する方法については、特に限定されるものではない。基材の付近という意味は、基材に直接接触させても良いし、数cmから数10cm程度の距離を

置いても良く、重合条件とともに目的とする高分子の特性と関連して任意に設定することができる。高分子固体は、特定の容器に充填しても良いし、粉粒体や細片状の場合は流動させた状態でもかまわない。気相重合の温度や重合時間については、従来の公知資料を参考にして決定することもできる。反応系は密閉系でも開放系でも差し支えないし、また窒素ガスやアルゴンガスなどの不活性ガス雰囲気でも、あるいは水蒸気を循環した雰囲気でも差し支えない。通常は先の重合触媒がドーパントとして作用するので必ずしも必要ないけれども、気相重合後に、所望の導電性高分子を得る目的で、ヨウ素などのハロゲン類、フッ化硼素類、パラトルエンスルホン酸などのスルホン酸類や金属ハロゲン化物、アルキルアンモニウムなどのドーパントを再度付与しても良い。また、膜の耐摩耗性を向上させるために、公知の方法でアクリル樹脂やウレタン樹脂、シリコーン樹脂などを本発明の導電性高分子の表面にオーバーコートすることもできる。

【0017】以下、本発明の高分子の製造方法の実施例を説明する。

【0018】本実施例では、本発明をより良く理解できるように2種類のモノマーを交換して続けて重合する方法をとっているが、本発明はこの実施例に限定されるものではない。

【0019】

【実施例1】厚さ3mmの発泡クロロプレンゴムシートを、約3mm角に裁断し、60℃で20時間真空乾燥させたのち、ステンレス製の60メッシュの網かごに入れた。他方、市販のピロール（和光純薬工業株式会社製、特級）を、硫酸マグネシウムで一昼夜脱水し、窒素雰囲気下で減圧蒸留してからビーカーに入れ、このビーカーの上部に前記載断した発泡クロロプレンゴムシート片を入れた網かごを配置し、窒素雰囲気下で先に精製したピロールを気相状態で20時間含浸させ含浸高分子A（発泡クロロプレンゴムシート）を得た。このピロール含浸高分子A片には、含浸前後の重量変化より、単位重量当り12重量%のピロールの含浸が認められた。

【0020】別途、平均重合度500のポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製）4%、塩化第二鉄（和光純薬工業株式会社製）6%の水溶液を調製し、厚さ1mmのガラス基板上に、バーコーターで厚さ5μmに塗布し、常態で一昼夜乾燥後、さらに真空乾燥して重合触媒を含むガラス基板aを作製した。

【0021】先に得られた含浸高分子Aをビーカーに入れ、作製したガラス基板aをそのビーカーの上部に置き、窒素雰囲気下、重合温度0℃で20時間、ピロールを気相重合させポリピロールを得た。得られたポリピロールの4探針法による抵抗率（JISK7194）は、80Ω・cmであった。

【0022】

【実施例2】厚さ4mmの発泡ポリウレタンシートを、約4mm角に裁断し、60℃で20時間真空乾燥させたのち、ステンレス製の60メッシュの網かごに入れた。他方、市販のアニリン（和光純薬工業株式会社製、特級）を、硫酸マグネシウムで一昼夜脱水し、窒素雰囲気下で減圧蒸留してからビーカーに入れ、このビーカーの上部に前記載断した発泡ポリウレタンシート片の入った網かごを配置し、窒素雰囲気下で先に精製したアニリンを気相状態で30時間含浸させ含浸高分子B（発泡ポリウレタンシート）を得た。このアニリン含浸高分子B片には、単位重量当り14重量%のアニリンの含浸が認められた。

【0023】次いで、実施例1でポリピロールを製造したと同一のビーカーにて、ビーカー中の含浸高分子Aを含浸高分子Bに交換し、同様にガラス基板aをそのビーカーの上部に置き、窒素雰囲気下で重合温度10℃で20時間、アニリンを気相重合させポリアニリンを得た。得られたポリアニリンの4探針法による抵抗率（JISK7194）は、740Ω・cmであった。

20 【0024】

【実施例3】厚さ0.2mmの2軸延伸ポリスチレンシートを、約3mm角に裁断し、60℃で20時間真空乾燥させたのち、ステンレス製の60メッシュの網かごに入れ、含浸高分子Aと同様に精製ピロールを入れたビーカーの上部に配置し、窒素雰囲気下でピロールを気相状態で20時間含浸させ含浸高分子C（2軸延伸ポリスチレンシート）を得た。得られたピロール含浸高分子C片には、単位重量当り21重量%のピロールの含浸が認められた。

30 【0025】別途、平均重合度1500のポリビニルアルコール（和光純薬工業株式会社製）5%、塩化第二鉄（和光純薬工業株式会社製）5%の水溶液を調製し、短波長紫外線を照射して表面処理した厚さ0.2mmのPETフィルム上に、バーコーターで厚さ5μmに塗布し、常態で一昼夜乾燥後、さらに真空乾燥して重合触媒を含むPETフィルム基板bを作製した。

【0026】先に得られた含浸高分子Cをビーカーに入れ、作製したPETフィルム基板bをそのビーカーの上部に置き、窒素雰囲気下で重合温度0℃で10時間、ピロールを気相重合させポリピロールを得た。得られたポリピロールの4探針法による抵抗率（JISK7194）は、230Ω・cmであった。

【0027】次いで、同一のビーカー中の含浸高分子Cを、実施例2で得られた含浸高分子Bに交換し、PETフィルム基板bをそのビーカーの上部に置き、窒素雰囲気下で重合温度10℃で20時間、アニリンを気相重合させポリアニリンを得た。得られたポリアニリンの4探針法による抵抗率（JISK7194）は、1800Ω・cmであった。

50 【0028】（比較例1）精製したピロールをビーカー

に入れ、ガラス基板aをそのビーカーの上部に置き、窒素雰囲気下で重合温度0℃で20時間、ピロールを気相重合させポリピロールを得た。得られたポリピロールの4探針法による抵抗率(JISK7194)は、70Ω・cmであった。

【0029】次いで、同一のビーカー中の残存ピロールを回収し、ビーカーをアセトンおよび純水で洗浄、乾燥した後に精製アニリンに交換し、ガラス基板aをそのビーカーの上部に置き、窒素雰囲気下で重合温度10℃で20時間、アニリンを気相重合させポリアニリンを得た。得られたポリアニリンの4探針法による抵抗率(JISK7194)は、810Ω・cmであった。

【0030】(比較例2) 精製したピロールをビーカーに入れ、PETフィルム基板bをそのビーカーの上部に置き、窒素雰囲気下で重合温度0℃で10時間、ピロールを気相重合させポリピロールを得た。得られたポリピロールの4探針法による抵抗率(JISK7194)

は、210Ω・cmであった。

【0031】次いで、同一のビーカー中の残存ピロールを回収し、ビーカーをアセトンおよび純水で洗浄、乾燥した後に精製アニリンに交換し、PETフィルム基板bをそのビーカーの上部に置き、重合温度10℃で20時間、アニリンを気相重合させポリアニリンを得た。得られたポリアニリンの4探針法による抵抗率(JISK7194)は、1900Ω・cmであった。

【0032】

10 【発明の効果】 以上のように、本発明は、予め高分子固体にモノマーを含浸させ、重合触媒を含む基材付近にその含浸した高分子固体を配置して気相重合させるものであり、従来のように重合反応時に液状のモノマーを直接取り扱うことがなくなるため、容器や配管を他の溶剤や純水などで洗浄したり乾燥する複雑な操作や工程、装置が不要になった優れた高分子の製造方法である。